




Diesel fuel compositions with reduced particulate emission, containing glycerol acetal derivatives

Patent number: FR2833607
Publication date: 2003-06-20
Inventor: DELFORT BRUNO; DURAND ISABELLE; JAECKER ANNE; LACOME THIERRY; MONTAGNE XAVIER; PAILLE FABRICE
Applicant: INST FRANCAIS DU PETROL (FR)
Classification:
- **international:** (IPC1-7): C10L1/18; C10L1/08
- **european:** C10L1/02D; C10L1/18B1; C10L10/02
Application number: FR20010016449 20011219
Priority number(s): FR20010016449 20011219

Also published as:

 EP1321502 (A1)
 US6890364 (B2)
 US2003163949 (A1)

Report a data error here

Abstract of FR2833607

Diesel fuel composition containing glycerol acetal(s). Diesel fuel composition contains: (A) a major proportion of conventional diesel fuel(s); and (B) glycerol acetal(s) of formula (1) and/or (2). R1, R2 = H, 1-20C aliphatic, cycloaliphatic or aromatic hydrocarbyl, or an alkyl-ether chain, or R1 plus R2 may form an oxygen-containing heterocycle; R3 = H or a group of formula -CR1R2-O-R4; R4 = same as R1/R2 (except H), or a group of formula (3) and/or (4).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 19.12.01.

⑬ Priorité :

⑭ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.06.03 Bulletin 03/25.

⑯ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑰ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑴ Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

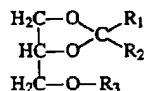
⑵ Inventeur(s) : DELFORT BRUNO, DURAND
ISABELLE, JAECKER ANNE, LACOME THIERRY,
MONTAGNE XAVIER et PAILLE FABRICE.

⑶ Titulaire(s) :

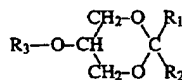
⑷ Mandataire(s) :

⑸ COMPOSITIONS DE CARBURANTS DIESEL CONTENANT DES ACETALS DE GLYCEROL.

⑹ Compositions de carburants Diesel contenant des
acétals de glycérol de formules générales:



et/ ou

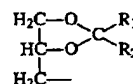


où:

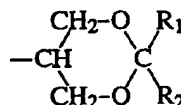
- R1 et R2 représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone, aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, ou une chaîne alkyl-éther, R1 et R2 pouvant former ensemble un radical hétérocyclique oxygéné;
- R3 représente un atome d'hydrogène ou un radical de formule générale:



où R4 est un radical défini comme R1 ou R2, sauf l'atome d'hydrogène, ou un radical de formule générale:



et/ou



où R1 et R2 sont définis comme ci-dessus.

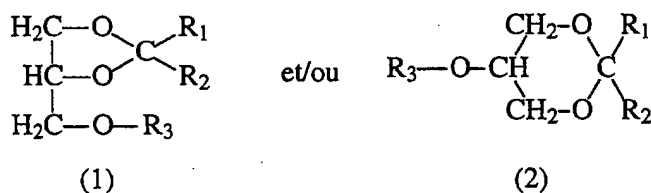


L'invention concerne des compositions de carburant Diesel contenant des composés oxygénés consistant essentiellement en des acétals de glycérol.

L'amélioration de la qualité de l'air est aujourd'hui une priorité absolue de tous les grands pays industrialisés. Parmi les émetteurs de polluants référencés, le transport occupe
 5 une place qui demande que des mesures importantes soient prises pour en réduire la contribution. C'est ainsi que des trains de mesures réglementaires ont vu le jour depuis plusieurs années, avec de nouvelles contraintes dès 2000, notamment des spécifications sur la qualité des carburants. En effet, outre les caractéristiques classiquement spécifiées, de nouveaux règlements sur la composition chimique des carburants ont vu le jour, dans le but
 10 de limiter les précurseurs de certains polluants, tels que les particules, les composés réactifs vis-à-vis de l'ozone troposphérique ou les composés toxiques. Dans ce contexte, il est évident que toutes les démarches visant à améliorer la qualité des produits pour proposer des mélanges réduisant significativement les rejets polluants sont prometteuses.

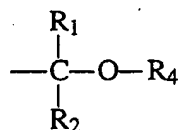
C'est l'un des objets de l'invention de proposer l'utilisation de d'acétals de glycérol
 15 comme additifs ou comme bases de formulation des gazoles et conduisant à d'importantes baisses d'émissions de particules.

Les acétals de glycérol considérés dans l'invention répondent à l'une des formules générales suivantes :

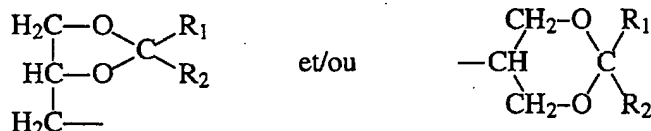


20 où :

- R1 et R2 représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone, aliphatique, linéaire ou ramifié, saturé ou non, cycloaliphatique ou aromatique, ou une chaîne alkyl-éther, R1 et R2 pouvant former ensemble un radical hétérocyclique oxygéné (par exemple furanique ou tétrahydrofuranique) ;
- 25 - R3 représente un atome d'hydrogène ou un radical de formule générale :



où R4 est un radical défini comme R1 ou R2, sauf l'atome d'hydrogène, ou un radical de formule générale :

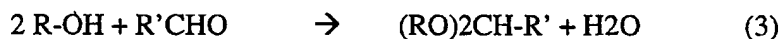


où R1 et R2 sont définis comme ci-dessus.

- 5 Plus particulièrement, dans la formule de l'acétal de glycérol, R1 et R2 sont chacun un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle ou propyle et R3 est un radical méthyle ou éthyle.

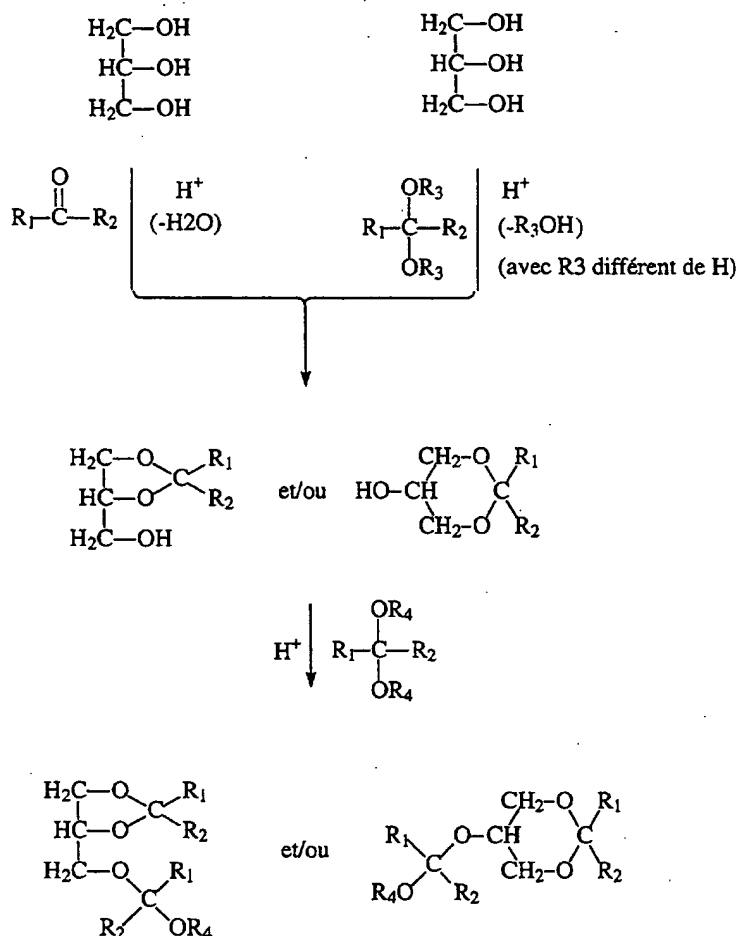
- 10 L'introduction des produits correspondant aux formules générales (1) et (2) ci-dessus dans du gazole et/ou dans un mélange d'esters d'huiles végétales conduit à des carburants pour moteur Diesel permettant une diminution des émissions de polluants notamment des émissions de particules par rapport au carburant ne contenant pas les produits en question. Les produits utilisés dans ces carburants pour moteurs Diesel peuvent être constitués de mélanges de n'importe quels produits répondant aux formules générales (1) et (2).

- 15 Les acétals du glycérol répondant aux formules générales (1) et (2) sont préparés le plus souvent par réaction, généralement en milieu acide, d'un aldéhyde ou d'une cétone sur le glycérol ou par réaction de transacétalisation. Ces réactions, appliquées à un alcool R-OH, sont représentées par les schémas ci-dessous :



- 20 $2 \text{ R-OH} + (\text{R}''\text{O})_2\text{CH-R}' \rightarrow (\text{RO})_2\text{CH-R}' + 2 \text{ R}''\text{OH} \quad (4)$

Appliquées au glycérol, les réactions d'acétalisation ou de transacétalisation sont multiples. Certaines peuvent s'écrire selon les schémas suivants :



Ces réactions appliquées au glycérol sont décrites par exemple dans les publications suivantes :

- Piantadosi et coll, J. of Am. Chem. Soc, (1958), 6613
- 5 - Gelas et coll, Bull Soc Chim Fr, (1969), n°4, 1300
 ibid., (1970), n°6, 2341
 ibid., (1970), n°6, 2349
- Gelas et coll, CR. Ac. Sc. Paris (1970), 218

10 Dans les compositions de carburant Diesel selon l'invention le carburant Diesel considéré peut être d'origine pétrolière ou un mélange d'esters alkyliques dérivés d'huiles végétales.

Les compositions de carburants Diesel de l'invention peuvent contenir les acétals de glycérol en proportions variées. L'acétal de glycérol ou chacun des acétals de glycérol sera introduit dans le carburant Diesel à une concentration telle qu'il est soluble dans ledit

carburant Diesel. On utilise selon les cas des proportions de 1 à 40 % en volume, le plus souvent de 1 à 20 % en volume.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

EXEMPLES

- 5 Dans les Exemples 1 à 3, on décrit la synthèse d'acétals de glycérol. L'Exemple 4 décrit des essais d'évaluation des performances de compositions de gazole refermant les acétals de glycérol préparés dans les Exemples 1 à 3.

Exemple 1

- 10 Dans un réacteur on introduit 920 g (10 moles) de glycérol, 790,3 g (10,96 moles) de n-butyraldéhyde et 24 g d'une résine acide Amberlyst 15®. On porte le milieu à 54 °C sous agitation pendant 7 heures, pendant lesquelles on introduit 120 g de n-butyraldéhyde.

- Après retour à la température ambiante, on procède à l'élimination du catalyseur par filtration, puis le n-butyraldéhyde en excès ainsi que l'eau de réaction sont éliminés par évaporation sous pression réduite. On recueille 1165 g d'un liquide limpide soluble dans le gazole et dont l'analyse élémentaire est la suivante :

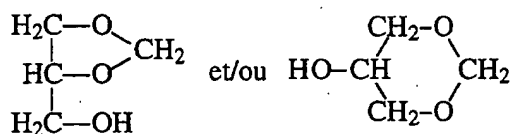
C = 56,7 % masse

H = 10,1 % masse

O = 33,2 % masse

Exemple 2

- 20 On reproduit l'Exemple 1 en remplaçant le n-butyraldéhyde par un quantité équimolaire de formaldéhyde (monomère ou sous sa forme trimère cyclique appelé trioxane). Le produit de la réaction correspond à la formule suivante :



- 25 Dans un réacteur on introduit 156 g (1,5 mole) de ce produit, 500 g (4,8 moles) de diéthoxyméthane et 3 g d'une résine acide Amberlyst 15®. On maintient le milieu sous agitation à température ambiante pendant 4 heures, puis on élimine le catalyseur par filtration et on évapore les réactifs et les produits en excès sous pression réduite. On répète

l'opération jusqu'à obtention de 210 g d'un produit soluble dans le gazole et dont l'analyse élémentaire est la suivante :

C = 50,6 % masse

H = 8,55 % masse

5 O = 40,8 % masse

On répète l'opération complète illustrée par cet exemple de manière à disposer de 1 litre de produit.

Exemple 3

10 Dans un réacteur on introduit 60 g (0,65 mole) de glycérol, 250 g (2,1 moles) de 1,1-diéthoxyéthane et 2 g d'une résine acide Amberlyst 15®. On maintient le milieu sous agitation à température ambiante pendant 4 heures, puis on élimine le catalyseur par filtration et on évapore les réactifs et les produits en excès sous pression réduite. On recueille 81 g d'un liquide limpide soluble dans le gazole et dont l'analyse élémentaire est la suivante :

15 C = 54,1 % masse

H = 8,7 % masse

O = 37,2 % masse

On répète l'opération complète illustrée par cet exemple de manière à disposer de 1 litre de produit.

20 Exemple 4

On a effectué des essais ayant pour objectif d'évaluer les performances des compositions de gazole refermant les acétals de glycérol préparés dans les exemples précédents.

25 Les émissions de particules mesurées avec ces carburants seront comparées à celles obtenues avec le gazole seul.

Les essais ont été effectués à partir d'un gazole représentatif des formulations Euro 2000 : densité de l'ordre de 0,832 à 15 °C, teneur en soufre de l'ordre de 300 ppm, indice de cétane de l'ordre de 53, intervalle de distillation 170/366 °C.

30 Les essais ont été conduits sur un véhicule Diesel équipé d'un moteur à injection directe.

- Ces essais ont été effectués sur le cycle imposé par la directive européenne 70/220/CE, modifiée par la directive 98/69/EC (cycle appelé MVEG-11s Euro 2000). Ce cycle est composé d'une phase urbaine (cycle ECE d'une longueur de 4,052 km) et d'une phase extra-urbaine (cycle EUDC d'une longueur de 6,955 km). Les résultats d'essais, exprimés en gramme de particules par kilomètre, sont présentés sur chacune des phases du cycle et sur le cycle complet.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1 suivant. Ils sont exprimés en gramme de particules émises par kilomètre (g/km).

Tableau 1

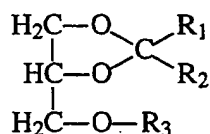
| Carburant évalué | Emission de particules (g/km) | | |
|---|--------------------------------------|-------------------|-------------------|
| | Cycle ECE | Cycle EUDC | Cycle MVEG |
| Gazole seul | 0,0635 | 0,0517 | 0,0560 |
| Gazole : 95% volume + Produit de l'Exemple 1 : 5% volume | 0,0490 | 0,0421 | 0,0447 |
| Gazole : 95% volume + Produit de l'Exemple 2 : 5% volume | 0,0511 | 0,0405 | 0,0444 |
| Gazole : 95% volume + Produit de l'Exemple 3 : 5% volume | 0,0529 | 0,0410 | 0,0453 |

- Les réductions des émissions de particules avec les carburants selon l'invention varient de 16,7% à 23 % sur l'ensemble des conditions testées dans cet exemple.

REVENDEICATIONS

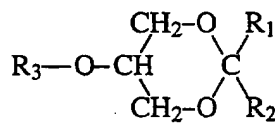
1. Composition de carburant Diesel caractérisée en ce qu'elle comprend une proportion majeure d'au moins un carburant Diesel classique et au moins un acétal de glycérol répondant à l'une des formules générales :

5



(1)

et/ou

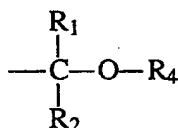


(2)

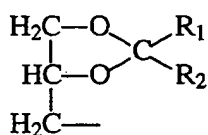
où :

- R1 et R2 représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné de 1 à 20 atomes de carbone, aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, ou une chaîne alkyl-éther, R1 et R2 pouvant former ensemble un radical hétérocyclique oxygéné ;
- R3 représente un atome d'hydrogène ou un radical de formule générale :

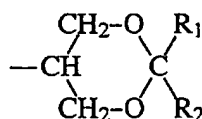
10



où R4 est un radical défini comme R1 ou R2, sauf l'atome d'hydrogène, ou un radical de formule générale :



et/ou



15

où R1 et R2 sont définis comme ci-dessus.

2. Composition de carburant Diesel selon la revendication 1 caractérisé en ce que, dans la formule de l'acétal de glycérol, R1 et R2 sont chacun un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle ou propyle et R3 est un radical méthyle ou éthyle.
3. Composition de carburant Diesel selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce qu'elle comprend un carburant Diesel classique et une proportion de 1 à 40 % en volume d'au moins un acétal de glycérol

20

4. Composition de carburant Diesel selon la revendication 1 à 3 caractérisée en ce qu'elle comprend un carburant Diesel classique et une proportion de 1 à 20 % en volume d'au moins un acétal de glycérol.
5. Composition de carburant Diesel selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que ledit carburant Diesel classique est un carburant Diesel d'origine pétrolière.
6. Composition de carburant Diesel selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que ledit carburant Diesel classique est un mélange d'esters alkyliques dérivé d'huiles végétales.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2833607

N° d'enregistrement
national

FA 612899
FR 0116449

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|---|--|----------------------------------|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| X | DE 19 59 388 A (CITIES SERVICE OIL CO) 4 juin 1970 (1970-06-04) * page 6, ligne 1 - ligne 6; revendications 1,4,6 * | 1,3-5 | C10L1/18 C10L1/08 |
| X | WO 00 17290 A (HOELDERICH WOLFGANG F ;KIEF HORST (DE)) 30 mars 2000 (2000-03-30) * abrégé; revendication 11 * | 1,5 | |
| X | WO 95 33022 A (ORR WILLIAM C) 7 décembre 1995 (1995-12-07) * page 221, ligne 21 * | 1,5,6 | |
| X | US 3 577 228 A (COLLINS SHERMAN D ET AL) 4 mai 1971 (1971-05-04) * colonne 5, ligne 40 - ligne 45 * | 1,5 | |
| X | US 3 594 138 A (BADIN ELMER J) 20 juillet 1971 (1971-07-20) * colonne 4, ligne 37 - ligne 42 * | 1,5 | |
| X | WO 99 66009 A (ORR WILLIAM C) 23 décembre 1999 (1999-12-23) * page 39, ligne 1 - ligne 2; revendication 10 * | 1,5 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) |
| A | EP 0 718 270 A (WESSENDORF RICHARD DR) 26 juin 1996 (1996-06-26) * revendications 3,8; exemples 4,10 * | 1-5 | C10L |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 2 octobre 2002 | | de la Morinerie, B | |
| <p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | | |

5

EPO FORM 1503 12.98 (P04C14)

BEST AVAILABLE COPY

2833607

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0116449 FA 612899**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 02-10-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| DE 1959388 | A | 04-06-1970 | DE 1959388 A1 | 04-06-1970 |
| | | | GB 1277506 A | 14-06-1972 |
| | | | JP 48024481 B | 21-07-1973 |
| | | | US 3594136 A | 20-07-1971 |
| | | | GB 1266756 A | 15-03-1972 |
| | | | US 3594140 A | 20-07-1971 |
| | | | GB 1274060 A | 10-05-1972 |
| | | | US 3615292 A | 26-10-1971 |
| WO 0017290 | A | 30-03-2000 | DE 19843380 A1 | 23-03-2000 |
| | | | AU 6192999 A | 10-04-2000 |
| | | | BR 9914021 A | 03-07-2001 |
| | | | DE 19920270 A1 | 09-11-2000 |
| | | | WO 0017290 A1 | 30-03-2000 |
| | | | EP 1124915 A1 | 22-08-2001 |
| | | | HU 0103656 A2 | 28-01-2002 |
| | | | NO 20011331 A | 18-05-2001 |
| | | | PL 346755 A1 | 25-02-2002 |
| | | | TR 200100839 T2 | 23-07-2001 |
| WO 9533022 | A | 07-12-1995 | AP 790 A | 16-12-1999 |
| | | | AU 2115995 A | 18-09-1995 |
| | | | AU 2692795 A | 21-12-1995 |
| | | | AU 3511799 A | 19-08-1999 |
| | | | BR 9507429 A | 16-09-1997 |
| | | | CA 2184490 A1 | 08-09-1995 |
| | | | CA 2194572 A1 | 07-12-1995 |
| | | | CN 1150447 A | 21-05-1997 |
| | | | EP 0748364 A1 | 18-12-1996 |
| | | | EP 0763079 A1 | 19-03-1997 |
| | | | JP 10500710 T | 20-01-1998 |
| | | | WO 9523836 A1 | 08-09-1995 |
| | | | WO 9533022 A1 | 07-12-1995 |
| US 3577228 | A | 04-05-1971 | AUCUN | |
| US 3594138 | A | 20-07-1971 | GB 1248793 A | 06-10-1971 |
| WO 9966009 | A | 23-12-1999 | AU 4576399 A | 05-01-2000 |
| | | | CA 2310056 A1 | 23-12-1999 |
| | | | EP 1051461 A2 | 15-11-2000 |
| | | | WO 9966009 A2 | 23-12-1999 |
| EP 0718270 | A | 26-06-1996 | DE 4445635 A1 | 27-06-1996 |
| | | | DE 19544413 A1 | 05-06-1997 |
| | | | EP 0718270 A2 | 26-06-1996 |

EPO FORM P0485

BEST AVAILABLE COPY